

3. Для однорідних матеріалів (ТЛ5) об'ємне радіаційно-акустичне опромінення, за рахунок зміни структурних характеристик, дає можливість значно поліпшити їх витривалість у всьому діапазоні повторно-змінних навантажень.

**Список літератури:** 1. *Harog H.* Warmeercheimenges dei der Verformung von mettalen und derer. Nutzung zur Danerfestingkeitsabshatzung / *H. Harog* // Gefuge und Bruch. – 1977. – № 3. – S. 300 – 310. 2. *Матаке Т.* Усталостное тепловыделение в стали при изгибе, кручении, комбинированном напряжении / *Т. Матаке, Я. Иваси* // Косю дайгану ое рикигаку капсюсехо. – 1976. – № 45. – С. 31 – 43. 3. *Писаренко Г.С.* Протекание пластических деформаций стали 12Х18Н10Т при циклическом симметричном изгибе образцов разной длины / *Г.С. Писаренко, В.А. Леонец, М.Д. Бега* // Проб. прочности. – 1983. – № 8. – С. 20 – 23. 4. *Горик О.В.* Характеристики міцності неоднорідних, внаслідок дії фізичних полів, конструкційних матеріалів при циклічних навантаженнях / *О.В. Горик, А.В. Башта* // Всеукраїнський науково-технічний журнал «Вибрації в техніці і технологіях». Вінниця: ВДСП. – 2000. – № 1 (13). – С. 44 – 46.

*Надійшла до редколегії 19.05.09*

666.3: 544.022.822

**Є.В. АЛЕКСЄЄВ, В.В. КОЛЕДА**, канд. техн. наук,  
**О.С. МИХАЙЛЮТА**, канд. техн. наук,  
**Т.О. ШЕВЧЕНКО**, канд. техн. наук, **Т.Ю. ШМАТЬКО**, пошукач,  
Український державний хіміко-технологічний університет,  
м. Дніпропетровськ, Україна

## **СКЛОЗВ'ЯЗКИ, ОДЕРЖАНІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ – ЕФЕКТИВНІ АКТИВАТОРИ СПІКАННЯ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

В роботі представлені результати досліджень, спрямованих на одержання високоактивних композицій поліоксидного складу в системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  з використанням золь-гель методу.

Визначено раціональне співвідношення основних компонентів в розроблених ультрадисперсних порошках, введення яких наряду з традиційною склов'язкою забезпечує якісне спікання карбід-кремнієвої кераміки при  $1200^\circ\text{C}$  та дозволяє отримати міцність на стискання  $910 - 930 \text{ кгс/см}^2$ .

In paper given the research results aimed at obtaining of highly-active composites of poly-oxide composition in system  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  with usage of sole-gel method have been highlighted. The reasonable ratio of main components in developed ultradispersed powders has been determined. Their addition as well as traditional glass binder gives qualitative sintering of silicon carbide ceramics at  $1200^\circ\text{C}$  and permits to reach durability strength  $910 - 930 \text{ kgp/cm}^2$ .

Золь-гель метод одержання тонкодисперсних порошків викликає все більший інтерес, та знаходить поширення в технологіях виготовлення різних за призначенням композиційних матеріалів, стекол, та зв'язуючих для кераміки [1]. При цьому актуальними є дослідження, спрямовані на отримання склосв'язок, які б забезпечували кераміці після спікання підвищену міцність та зносостійкість.

Для одержання склосв'язок обрано систему  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , на базі якої вже були отримані стекла, що знайшли застосування в технології виготовлення виробів з карбідкремніевої кераміки [2]. Але достатньо високі температури варки таких стекол ( $1300 - 1450^\circ\text{C}$ ) та тривалий їх помел призводять до значних енерговитрат на виробництво вказаної кераміки, що обумовлює її значну собівартість.

Незважаючи на досить широке коло досліджень, які вже проведені і зустрічаються в науково-технічній літературі [3, 4] стосовно синтезу різних ультрадисперсних композицій золь-гель методом, ще багато силікатних систем, в тому числі і вказана, залишаються недостатньо вивченими, що і явилось предметом наступних досліджень.

Вибрана натрій – кальцієво – алюмосилікатна система приведена у вигляді піраміди на рис.1 а; при цьому нижня її область була виключена за рахунок схильності стекол до вилуджування, а верхня область – внаслідок високої тугоплавкості. Перерізану піраміду розділили на три зони (рис. 1 б, в, г), в кожній з яких дослідні склади стекол були розбиті згідно з симплекс-решітчастим методом планування експерименту.

Відомо, що для одержання поліоксидної суміші необхідне змішування водних розчинів солей з золев'язкою кремневої кислоти до початку поліконденсації [5, 6], оскільки після її перетворення в гелеподібний стан рівномірне розподілення відповідних катіонів ускладнюється. Отже, на першому етапі досліджень виникла необхідність одержання гелю кремневої кислоти, як базового компоненту композиції. На основі літературних даних [3], для досягнення вказаної мети було використано етилсилікат (ЕТС-40), решту оксидів вводили за допомогою відповідних азотнокислих солей (табл. 1), вибір яких базувався на досить високих показниках їх розчинності у воді та низьких температурах розкладання. При цьому для отримання активаторів спікання наведені солі змішували з водою при кімнатній температурі до отримання насичених розчинів.

Дозовану кількість етилсилікату змішували в електричній мішалці

(800 об/хв.) з водою для перебігу процесу гідролізу, а в якості каталізатора додавали 10 %-й розчин  $\text{HNO}_3$  в кількості 5 % від об'єму етилсілікату.

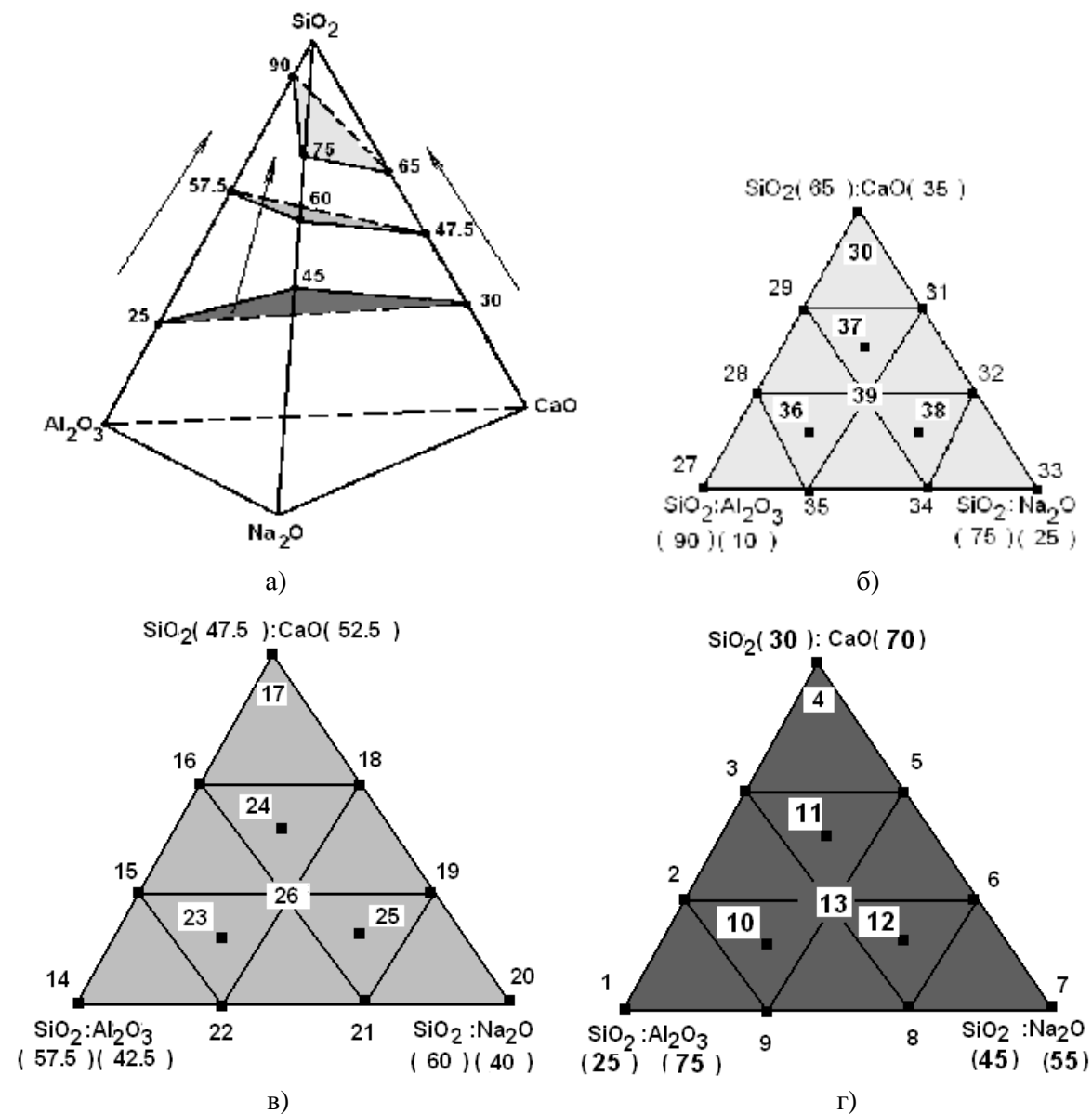


Рис. 1. Експериментальні склади склов'язок для карбідкремнієвої кераміки, мас. %

Таблиця 1

Вихідні компоненти склов'язок та їх властивості

Найменування матеріалу	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	Температура розкладання, $^{\circ}\text{C}$	Розчинність у воді, %
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	73,5	150	70,7
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	561	561 >	55,8
$\text{NaNO}_3$	306,8	380	46,8
$\text{SiO}_2$ (ЕТС – 40)	1728	–	–

Одержана система в процесі вимішування за рахунок екзотермічної реакції нагрівалася до 50 – 55 °С, що сприяло більш активному протіканню процесу.

Потім в систему вводили насичені водні розчини солей та перемішували її до одержання однорідних золь [7].

Протягом доби останні переходили в гелі, які піддавались природному сушінню до вологості 2 – 3 %.

Далі одержані суміші підлягали термічній обробці при 600 °С з метою розкладання і вилучення оксидів азоту, в результаті якої в композиціях залишились лише чисті оксиди.

При цьому хімічним аналізом встановлено, що одержані суміші відповідають заданим хімічним складам склосв'язок, а рентгенофазовий аналіз підтвердив наявність незначної кількості окристалізованого кварцу (рис. 2), більша частина якого знаходилась в аморфному стані.

Оскільки середній розмір часток складав до 1 мкм, які знаходились в агрегованому стані, а середній розмір агрегатів складав 50 – 70 мкм (рис. 3), подалі одержані композиції додатково подрібнювали в кульовому млині.

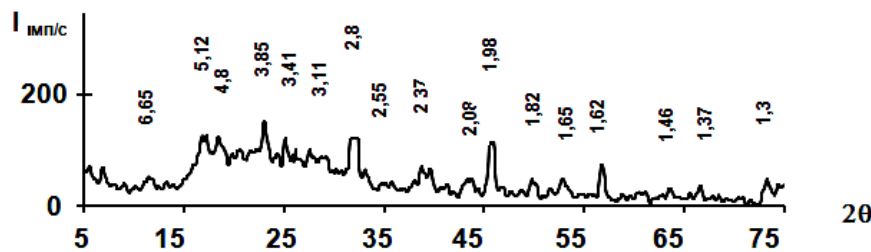


Рис. 2. Рентгенограма дослідного порошку складу № 39

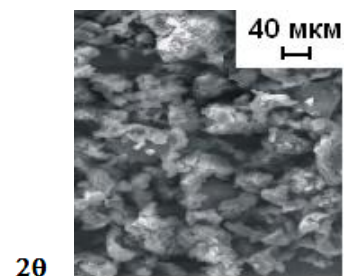


Рис. 3. Агреговані частки композиції склосв'язки

З метою визначення необхідних температур випалу карбідкремнієвої кераміки на основі склосв'язок, треба було встановити температури початку оплавлення останніх, для чого одержані порошки, засипали в корундові тиглі, нагрівали в електричній печі в інтервалі температур 800 – 1300 °С.

Через кожні 50 °С робили витримку на протязі 20 хвилин, після чого оцінювали стан оплавлення поверхні порошків.

За температуру розм'якшення приймали ту, при якій конусоподібна поверхня засипаного в тиглі порошку осідала до появи горизонтальної площини з характерним блиском рідкої фази.

Результати досліджень приведені на рис. 4.

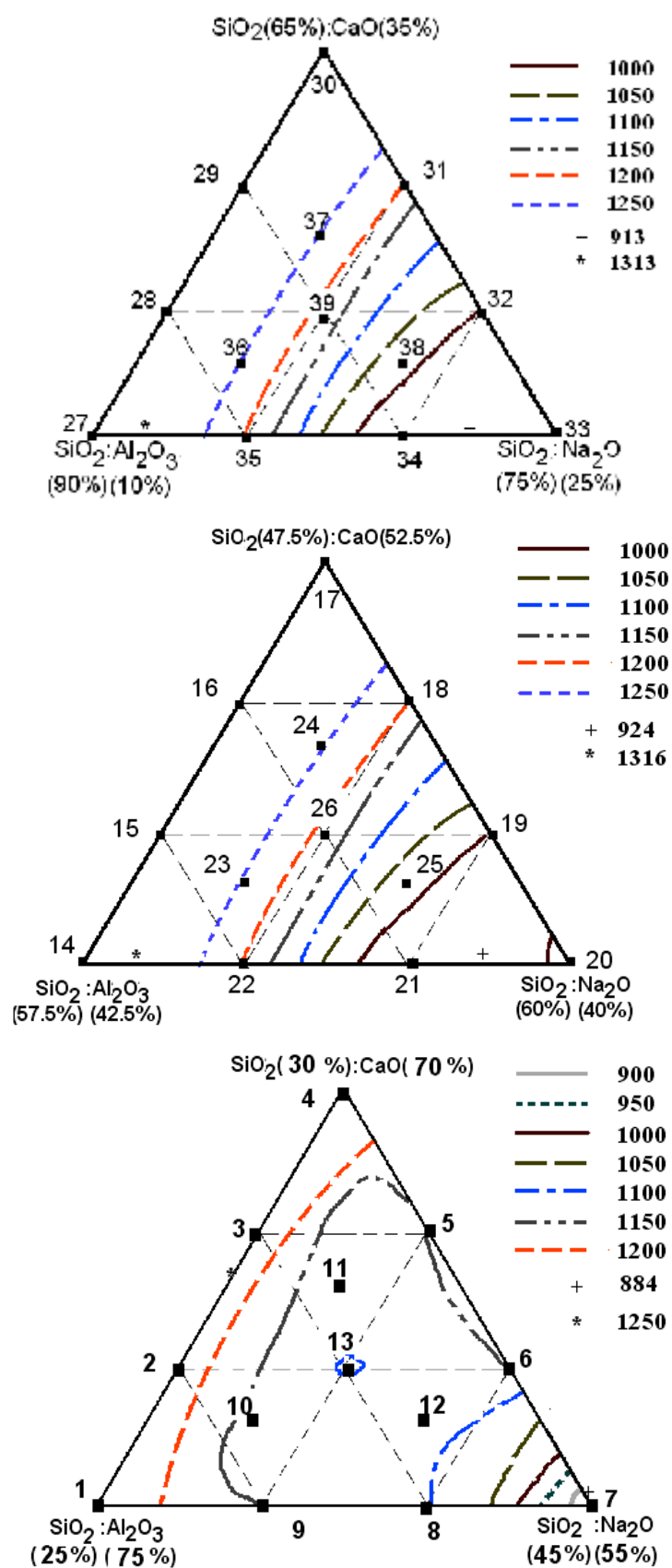


Рис. 4. Температури початку утворення склорозплаву в дослідних системах

З представлених рисунків видно, що область найбільш тугоплавких стекол з температурами розм'якшення 1200 – 1300 °С відмічена для складів з співвідношенням вихідних складових, мас. %: 25 – 30 SiO<sub>2</sub>, 23 – 70 CaO, 25 – 75 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При введенні до дослідної системи лужного оксиду (Na<sub>2</sub>O), температура розм'якшення знижується, і для складу 45 % SiO<sub>2</sub> та 55 % Na<sub>2</sub>O складає 850 °С.

Важливим фактором при використанні склозв'язок є відповідність їх температурних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР) аналогічному показнику карбідкремнієвої матриці.

Даний показник для дослідних склозв'язок розраховували на ЕОМ за формулою адитивності [8].

Розрахунки показали, що ТКЛР дослідних стекол, склади яких знаходяться у вершинах трикутників, значно відрізняються від таких для карбиду кремнію ( $5,2 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ ) [9]: для найбільш тугоплавких композицій, включаючи CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та SiO<sub>2</sub> значення ТКЛР не перевищують  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ , а при введенні 25 – 55 % Na<sub>2</sub>O цей показник більше  $100 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ . Оскільки для одержання кераміки з високими показниками міцності та термічної стійкості необхідна відповідність коефіцієнтів розширення їх складових, в подальшій роботі використовували стекла–композиції, ТКЛР яких знаходився в межах  $4,3 - 7,0 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$  (табл. 2).

Таблиця 2

Розрахункові значення ТКЛР дослідних склозв'язок (за методом адитивності)

№ складу	ТКЛР склозв'язки $\alpha \cdot 10^6, 1/^\circ\text{C}$
2	5,00
15	4,80
23	7,00
24	6,80
26	6,60
28	4,30
29	6,00
35	5,50
36	6,50

Однією з важливих технологічних властивостей при формуванні кераміки, є в'язкість склозв'язок, показники якої дозволяють визначити температури, при яких вона набуває найменших значень, що дозволяє передбачити умови активного рідкофазного спікання.

Тому також за спеціальною програмою [10] були розраховані значення в'язкості склосв'язок при температурах 1100, 1200 та 1300 °С, дані приведені на рис. 5.

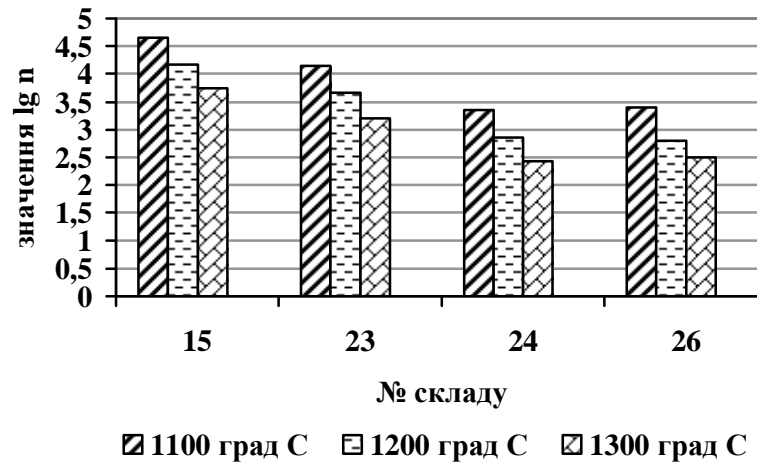


Рис. 5. Розрахункові значення в'язкості дослідних склосв'язок

При цьому не враховували склади склосв'язок, при яких теоретична в'язкість значно відрізняється від практичних значень внаслідок високої тугоплавкості систем.

З одержаних даних випливає, що найвищу в'язкість мають зв'язки, склади яких вміщують по 2 або 3 тугоплавких оксиди. Вказане при рідкофазному спіканні керамічних зразків може негативно впливати на змочувальну здатність склорозплаву до тугоплавкого наповнювача (SiC).

На наступному етапі роботи було досліджено вплив складу ультрадисперсних композицій, одержаних за золь-гель технологією, на міцність карбідкремнієвої кераміки. В якості базового був обраний склад шихти, який містив 48 % раніше розробленої традиційної склосв'язки та 52 % карбиду кремнію. Отримана на цій основі склокераміка, за проведеними раніше дослідженнями [2], мала досить високі показники зносостійкості після випалу при температурі 1250 °С. В базовому складі заміняли традиційну склосв'язку на розроблені за золь-гель методом композиції у співвідношенні 2 : 1. При цьому температури випалу варіювали з кроком в 50 °С в інтервалі від 1050 до 1300 °С. Порошки ультрадисперсних композицій змішували в сухому стані з карбідом кремнію марки F-800 та основною склосв'язкою в кульовому млині на протязі 30 хвилин. Одержану шихту з вологістю до 10 відсотків, протирали через сито для досягнення більш рівномірного розподілу води. Дослідні

зразки формували у вигляді циліндрів методом напівсухого пресування, висушували та спікали в електричній печі при температурах розм'якшення кожної з композицій.

Встановлено, що введення 5 мас. % ультрадисперсної композиції взамін 10 мас. % традиційної склозв'язки, дозволило знизити температури випалу кераміки у порівнянні з базовим складом на 40 – 50 °С. При цьому, в залежності від складу склозв'язки водопоглинання дослідних зразків змінювалось від 0,1 до 10 %, що обумовлено різним ступенем спікання матеріалів внаслідок великої різниці в'язкості рідкої фази та її здатності змочувати частки карбиду кремнію.

Останнє в значній мірі залежить від співвідношення вогнетривких оксидів кремнію, алюмінію, кальцію та флюсуючої дії оксиду натрію, що і призводить до різної механічної міцності керамічних зразків, яка змінювалась в широких межах (табл. 3). Найбільшої міцності вдалося досягти для кераміки з використанням зв'язки № 26 при температурі випалу 1200 °С.

Таблиця 3

Температури випалу та показники міцності карбідкремнієвих зразків

№ складу	Температура випалу кераміки, °С	Міцність на стиск, кг/см <sup>2</sup>
<b>15</b>	1300	350,0
<b>23</b>	1250	790,0
<b>24</b>	1250	440,0
<b>26</b>	1200	900,0

На подальшому етапі роботи було розглянуто вплив кількості склозв'язки кращого складу та температури випалу на міцність дослідних зразків карбідкремнієвої кераміки. Згідно повному факторному експерименту, було визначено комбінації обох вказаних факторів (табл. 4), при цьому вміст склозв'язки варіювали від 2 до 10 мас. % з кроком 4 мас. %, температури випалу – від 1150 до 1250 °С.

Результати експерименту представлені на рис. 5.

Аналіз результатів досліджень показав, що найбільшу міцність (930 кг/см<sup>2</sup>) мають зразки карбідкремнієвого склокерамічного матеріалу, випалені при 1200 °С, які містять 36 мас. % основної склозв'язки та 6 мас. % ультрадисперсної композиції № 26, одержаної за золь-гель технологією.

Таким чином, введення незначної кількості активаторів спікання у вигляді ультрадисперсних порошоків, одержаних золь-гель методом, дозволяє



суттєво зменшити вміст комбінованої склозв'язки, знизити температуру випалу карбід кремнієвих виробів на 40 – 50 °С за рахунок рівномірного її розподілу і високої активності, та значно покращити її фізико-керамічні властивості.

Таблиця 4

План ПФЕ для оцінки впливу вмісту склозв'язки та температури випалу на міцність дослідних зразків

№ досліду	Температура випалу, °С	Вміст склозв'язки, мас. %
1	1150	2
2	1150	6
3	1150	10
4	1200	2
5	1200	6
6	1200	10
7	1250	2
8	1250	6
9	1250	10

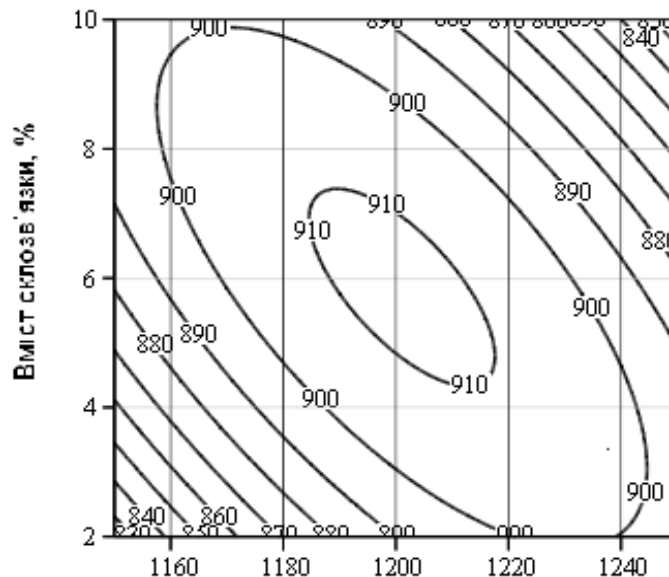


Рис. 5. Залежність механічної міцності (кг/см<sup>2</sup>) дослідних зразків від зазначених факторів

**Список літератури:** 1. Андрианов Н.Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов / Н.Т. Андрианов // Стекло и керамика. – 2003. – №10. – С. 17 – 22. 2. Коледа В.В. Исследование стеклосвязки карбидкремниевой стеклокерамики при различных условиях термообработки / В.В. Коледа // Вестник НТУ «ХПИ». – 2008. – № 38. – С. 67 – 71. 3. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии / Г.Д. Семченко. – Харьков. – 1997. – 144 с. 4. Андрианов Н.Т. Форстеритовая керамика на основе золь-гель порошков / Н.Т. Андрианов // Стекло и керамика.

– 2004. – № 1. – С. 15 – 17. **5.** Кройт Г.Р. Наука о коллоидах / Г.Р. Кройт; [пер. с англ.]. – М.: Изд-во иностр. Лит-ры, 1955. – 538 с. **6.** Фролов Ю.Г. Получение устойчивых кремнезольей / Ю.Г. Фролов // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38, № 6. – С. 1205 – 1207. **7.** Золь-гель метод получения ультрадисперсных порошков в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ : тез. докл. IV междунар. научно-практ. конф. «Развитие научных исследований». – Полтава: «ИнтерГрафіка», 2008. – Т. 7. – 120 с. **8.** Голеус В.И. Расчет термического коэффициента линейного расширения боросиликатных стекол / В.И. Голеус, И.А. Маховская // Вестник НТУ «ХПИ». – 2004. – № 32. – С. 50 – 53. **9.** Стрелов К.К. Технология огнеупоров / К.К. Стрелов. – [4-е изд.]. – М.: Металлургия, 1998. – 350 с. **10.** Голеус В.И. Расчет температурного интервала формирования стеклопокрытий в зависимости от их химического состава / В.И. Голеус, И.А. Маховская, А.В. Носенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 3. – С. 58 – 62.

*Надійшла до редколегії 12.06.09*

УДК 621.7.044.4: 666.924

**А.І. МАРИНІН**, канд. тех. наук, НУХТ, Київ

## **ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОГІДРАВЛІЧНОГО ЕФЕКТУ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСУ АКТИВАЦІЇ ВОДНО-ВАПНЯНОЇ СУСПЕНЗІЇ В БУРЯКО-ЦУКРОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ**

В статті показано застосування електрогідрравлічного ефекту для інтенсифікації процесу активації водно-вапняної суспензії що застосовується буряко-цукровому виробництві для очищення дифузійного соку. Отримані результати свідчать про перспективність цього способу як способу активації водно-вапняної суспензії за рахунок подрібнюючої дії на оброблюваний об'єкт.

The method of the electro-hydraulic effect application for the intensification of the water-lime suspension activation process. The said suspension is widely used in beet sugar production for the purification of raw sugar juice. The results obtained prove that this method has sound perspectives, since it helps increase activation of water-lime suspension due to the pounding effect on the processed object.

Минуло вже більше двох століть від моменту розроблення Т.Є. Ловіцом вапняно-вуглецевого способу очищення дифузійного соку від нецукрів, та впровадження цього способу Я.С. Єсіповим у цукрове виробництво [1]. З того часу було багато спроб замінити вапно якимось іншим реагентом: використовували крейду, молоту цеглу, кизильгур, сірчану кислоту, яєчний білок і інш., але тільки вапно виявилось найбільш універсальним і дешевим реагентом, рівноцінної заміни я на сьогодні в цукровому виробництві немає.